

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-052642
(43)Date of publication of application : 06.03.1991

(51)Int.Cl.

B01J 23/56
F23D 14/18
F23G 7/06

(21)Application number : 01-184269

(71)Applicant : BABCOCK HITACHI KK

(22)Date of filing : 17.07.1989

(72)Inventor : AKAMA HIROSHI
NITTA MASAHIRO

(54) PRODUCTION OF CATALYST FOR COMBUSTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst having high thermal resistance, usable for a long time by covering the surface of a refractory inorg. carrier with priory prepared lanthanum aluminate and then depositing noble metal components thereon.

CONSTITUTION: The surface of a refractory inorg. carrier such as alumina, cordierite, etc., is covered with priorly prepared lanthanum aluminate. Then this body is made to carry noble metal components such as platinum and paradium. By this method, the effect of addition of lanthanum compd. on improvement of thermal resistance of the noble metal catalyst can be effectively realized. Thus, the obt.d. catalyst is highly heat resistant and usable for a long time under temp. condition about <1000° C, which is suitable for exhaust gas of automobile and combwstion of hardly combustible fuel.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

JP03-52642 A

2. Claims

(1) A process for preparing a combustion catalyst containing refractory inorganic carrier such as alumina (Al_2O_3), cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$), and mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) as a first component, lanthanum aluminate (LaAlO_3) as a second component, and at least one kind noble metal selected from platinum (Pt) and palladium (Pd) as a third component, comprising adding lanthanum aluminate prepared in advance to a refractory inorganic carrier as a first component to cover its surface, then, making the noble metal component to be carried therein.

(2) A process for preparing a combustion catalyst containing a refractory inorganic carrier as a first component, lanthanum aluminate as a second component, and at least one kind noble metal selected from platinum and palladium as a third component, comprising making the noble metal component to be carried in lanthanum aluminate prepared in advance, and covering this on a surface of a refractory inorganic carrier as a first component.

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
 ⑰ 公開特許公報 (A) 平3-52642

⑯ Int. Cl.⁵
 B 01 J 23/56
 F 23 D 14/18
 F 23 G 7/06

識別記号 301 Z 8017-4C
 E 6858-3K
 T 7815-3K

⑯ 公開 平成3年(1991)3月6日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全6頁)

⑤ 発明の名称 燃焼用触媒の製造方法

⑦ 特願 平1-184269
 ⑧ 出願 平1(1989)7月17日

⑨ 発明者 赤間 弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内
 ⑩ 発明者 新田 昌弘 広島県呉市宝町3番36号 パブコック日立株式会社呉研究所内
 ⑪ 出願人 パブコック日立株式会社 東京都千代田区大手町2丁目6番2号
 ⑫ 代理人 弁理士 川北 武長

明細書

1. 発明の名称

燃焼用触媒の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) アルミナ (Al_2O_3)、コージェライト ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、ムライト ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)などの耐火性無機担体を第一成分とし、ランタンアルミネート (LaAl_5O_9)を第二成分、白金 (Pt) およびパラジウム (Pd) から選ばれた一種以上の貴金属を第三成分とする燃焼用触媒の製造方法において、予め調製されたランタンアルミネートを、第一成分である耐火性無機担体に添加してその表面を被覆し、次いでそれに前記貴金属成分を担持することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

(2) 耐火性無機担体を第一成分とし、ランタンアルミネートを第二成分、白金およびパラジウムから選ばれた一種以上の貴金属を第三成分とする燃焼用触媒の製造方法において、予め調製されたランタンアルミネートに前記貴金属成分を担持し

これを第一成分である耐火性無機担体表面に被覆することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

(3) 請求項(1)または(2)において、ランタンアルミネートを α アルミナとランタン化合物との反応により調製することを特徴とする燃焼用触媒の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、自動車や各種工場から排出される一酸化炭素、炭化水素類等の有害成分を含有する排ガスの浄化やメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8) 等の難燃性燃料の燃焼に用いる触媒に係わり、特に耐熱性と低温活性に優れた触媒およびその製法に関するものである。

[従来の技術]

触媒燃焼法は、自動車排ガス中の一酸化炭素、炭化水素類の浄化、各種工場排ガス中の酢酸エチル、アルデヒド類等の有害成分の浄化、あるいはメタン (CH_4)、プロパン (C_3H_8) 等の難燃性燃料の無炎燃焼などに幅広く用いられている。

このとき用いられる触媒系は、アルミナをベースとして、それに白金 (Pt) 、パラジウム (Pd) 等の貴金属を担持したものが主流であるが、触媒の耐熱性が不十分なために、その使用温度を制限あるいは制御することが必要であった。例えば、自動車排ガス浄化用触媒としては、白金を主体として、ロジウムをその 1/5 ~ 1/20 程度アルミナ担体に担持した、いわゆる三元触媒が広く用いられている。しかし、このような触媒は、酸化雰囲気の下で 600 °C を超える条件で使用すると、急激に劣化する。これは、気相中の過剰酸素が触媒中で活性点を形成している白金 (Pt) と結合して酸化白金 (PtO_2) となり、これがさらにシンターリングを起こして巨大粒子化し触媒活性点が減少するためであるとされている (特公昭 63-24418 号、若宮、中村、触媒、21, 98-103 (1979))。また、担体側がシンターリングを起こすような高温域では、それに誘引されて触媒成分のシンターリングが促進され触媒が著しい劣化を起こす、いわゆる Earthquake

Effect も触媒の熱劣化原因の 1 つに考えられている (松田、山下、触媒、29, 293-298 (1987))。このような背景から、触媒の耐熱性を高めるための検討が、触媒成分および担体の両面からなされており、アルカリ土類元素化合物や希土類元素化合物を添加して触媒の耐熱性を改善する方法が数多く提案されている (特開昭 61-28453 号、特開昭 61-245844 号、特開昭 62-1454 号、第 56 回触媒討論会 (A) 講演予稿集、4N17, 192 (1985)、特開昭 61-38627 号、特公昭 63-24418 号、特開昭 61-84636 号等)。これらの方法の意図は、アルカリ土類元素あるいは希土類元素の化合物を添加して、担体であるアルミナを安定化したり、活性成分の酸素活性化能の低下を抑制することにあるとされている。自動車排ガス浄化用触媒においては、セリア (CeO_2) を添加して、触媒のウインドウ幅 (一酸化炭素、炭化水素類および窒素酸化物の同時除去率の高い空燃比領域) の拡大および耐熱性の向上

を図っているが、それはセリアの次式に基づく酸素ストレージ能によるものと考えられている (田口、触媒、29, 605-609 (1987))。



本発明者らは、酸化雰囲気で 700 ~ 1,000 °C の温度域でも劣化が少なくかつ高活性で長期間使用可能な燃焼用触媒の開発を進める過程で、上記アルカリ土類元素あるいは希土類元素化合物の添加効果を詳細に検討した結果、ランタン (La) が特に効果の高い元素の 1 つであり、さらにランタン化合物の添加方法によってその効果の発現に著しい違いのあることを見いだした。1,000 °C 以下の温度条件で触媒を使用する場合、担体の耐熱性よりも触媒成分の耐熱性が重要である。従来はランタン化合物の添加の目的は、アルミナ担体の熱安定性を高めることにあったが、ペロブスカイト型構造を持つランタンアルミネート (LaAlO₃) なる化合物を生成させ、そこに選択的に貴金属成分を担持させると触媒成分の耐熱性も高まることが明らかになった。

(発明が解決しようとする課題)

従来、ランタンアルミネートは、表面積が小さいので、触媒中に存在すると好ましくないとされており (例えば、特開昭 62-180751 号)、有効であるとする提案はあるものの (特開昭 62-282640 号)、それはペロブスカイト型構造に由来する酸素ストレージ性を期待したものであって触媒成分自体の耐熱性向上を直接狙ったものではない。従来発明の触媒では、必ずしもランタンアルミネート上に活性成分が担持されず、アルカリ土類あるいは希土類元素化合物の効果を十分発揮できなかったために、触媒中の高価な貴金属成分の活用が不十分であった。

本発明は、上記従来発明の不十分な点を改良し、担持貴金属触媒の耐熱性向上に対するランタン化合物の添加効果を有効に引き出して、性能の高い触媒を得るとともに、活性成分である貴金属を十分に活用することを目的としたものである。

(課題を解決するための手段)

上記目的は、担持貴金属触媒を得るに際して、

アルミナ、コージュライト、ムライト等の耐火性無機担体の表面を、予め調製されたランタンアルミニネートによって被覆し、次いでそこに貴金属成分を担持することにより達成される。またランタンアルミニネートに貴金属成分を担持した後、それを耐火性無機担体に添加してその表面を被覆しても上記目的は達成される。

〔作用〕

従来の発明は、表面積の高い γ 、 β 、 δ といった転移性アルミナにランタン化合物を添加した後、焼成することにより熱安定性に優れたアルミナ担体を得、次いで触媒成分を担持するものである。この方法では、ランタンとアルミナとの種々の反応生成物が担体内に分散して生成するため、触媒成分である貴金属は、第1図に示したように、アルミナやアルミナ-ランタン反応生成物上に非選択的に担持されてしまう。すなわち、従来触媒では、ランタンアルミニネート上に担持された貴金属は高活性でかつ耐熱性も高いが、それ以外の貴金属は耐熱性が改善されておらず、触媒は700～

1,000℃の高温で長期間使用することができなかった。

本発明は、ランタンアルミニネートなる化合物が担持貴金属触媒の耐熱性および活性を高める原因物質であることに着目したものであり、その化合物上に貴金属成分を選択的に担持することにより、触媒の性能を最大限に引き出すものである。ランタンアルミニネート上に担持された貴金属成分は γ と電子的相互作用を起こす。すなわち、 γ から貴金属成分への電子の移行が生じることによって、貴金属は還元状態を呈し、これが安定に保持されるものと考えられる。

本発明になる触媒では、第2図に示したように、貴金属が担持されたランタンアルミニネートが耐火性無機担体上に分散してその表面を被覆しているため、高活性でかつ高耐熱性が実現できる。特に、上記ランタンアルミニネートを得る際に α アルミナを用いる方法は、経済的かつ手軽な方法として優れている。 α アルミナは、安定であり表面積が1.0m²/g以下と極めて小さいために、ランタン化

合物と反応する場合、 La と A との量的関係がランタンアルミニネートを得るのに好都合 ($\text{La} : A = 1 : 1$) になると考えられる。すなわち、高表面積かつ活性なアルミナ原料を用いると La の周りの A の量が等量よりも多くなり、ランタン β アルミナ ($\text{La}_2\text{O}_3 \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$) のような副生成物ができる確率が高くなる。これに対して、表面積の小さな α アルミナをアルミナ原料に用いた場合、 La の周りの A の量が等量に近くなり、ランタンアルミニネートが選択的に生成し易くなる。さらに、 α アルミナを用いた場合の有利な点として、未反応分の α アルミナが残っても、その表面積が極端に小さいために、それは無視できることがある。すなわち、不活性かつ表面積の小さな α アルミナ上に担持される貴金属はほとんど無視できる量でしかなく、無駄な貴金属成分を極力抑えられるのである。従来は不活性で触媒担体の原料としては好ましくないとされていた α アルミナの特性を逆に利用したのが本発明の特徴である。

〔実施例〕

本発明において用いられる耐火性無機担体としてはアルミナ、コージュライトなどを用いることができるが、できるだけ表面積および細孔容積の大きい担体が好ましく、比表面積は60m²/g、細孔容積は0.1m³/g以上あることが望ましい。

ランタンアルミニネートを得るにはアルミニウム化合物とランタン化合物とを反応させる。このときのアルミニウム化合物としては、 γ 、 β 、 δ 等の転移性アルミナや硝酸アルミニウム等を用いることができるが、 α アルミナを用いる方法は上記の理由により好ましい。 α アルミナとしては、できるだけ純度が高く、粒径の細かいものが好ましく、純度99%以上、粒径3μm以下であることが望ましい。また、共沈法やアルコキシド法を用いると、均一性が高く、粒径の細かいランタンアルミニネートを得ることができるので好ましい。ランタン原料としては硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$)、酢酸ランタン ($\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3$) 等を用いることができる。

ランタンアルミネートを得るために、アルミナ原料とランタン化合物とを混合した後、加熱、焼成して反応させる。このとき、焼成温度は1,100°C以下が好ましい。これ以上ではランタンアルミネートの結晶成長が著しく、触媒の表面積が小さくなり、貴金属成分を十分に分散させることができなくなる。

触媒成分を担持した後は、通常の調製法によって触媒となすことができるが、ランタンアルミネート上に貴金属成分を強固に固定するために、400~800°Cの温度で焼成を施すことが好ましい。

ランタンアルミネート単独あるいは貴金属成分を担持したランタンアルミネートを上記耐火性無機担体上に分散担持するには湿式混練法が有効である。このときランタンアルミネートの粒子はできるだけ細かいことが好ましく、平均粒径1μm以下とするのが望ましい。

触媒を実際に使用する場合には、耐火性無機担体は粒状、柱状、リング状、板状、繊維状あるいは

ハニカム状等使用条件に適切な形状を選択することができる。この耐火性無機担体上にさらに高比表面積のアルミナをはじめとする耐火性無機担体を予めコーティングし、その上にランタンアルミネートをコーティングすることもできる。

次に、本発明を具体的実施例を用いて詳細に説明する。

実施例1

硝酸アルミニウム4.0gと硝酸ランタン6.09gとを蒸留水500mlに溶解し、激しく攪拌しながら28%アンモニア水を添加して沈殿を生成させた。それを加熱し、蒸発乾固、次いでこれを大気中120°Cで24時間乾燥した。得られた粉末を大気中で1,000°C2時間焼成することによってランタンアルミネートを得た。これをポールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.5μmとした後、蒸留水500mlによく分散させた。これに平均粒径3μm、比表面積160m²/gのγアルミナ110gを添加して1時間攪拌した後、加熱して水分を蒸発させることによって、上記γ

アルミナ表面にランタンアルミネートを担持した。この粉体を大気中600°Cで5h焼成して、上記γアルミナ表面にランタンアルミネートの被覆層を形成した。この粉体をポールミルで24時間湿式粉碎し平均粒径0.5μmとし、さらに適当に水分を調節し攪拌して50%のスラリを得た。このスラリに、触媒の白金担持量が1.0wt%となるように調製しておいたテトラアンミン白金(I)硝酸塩(Pt(NH₃)₄(NO₃)₂)の水溶液100mlを添加し1時間攪拌した後、加熱混練、蒸発乾固した。得られた粉末を大気中で120°C4時間乾燥した後、550°C2h焼成し、適当に粉碎して10~20meshの粒状の担持白金触媒(白金担持量1wt%)を得た。

実施例2

実施例1において硝酸アルミニウム4.0gをγアルミナ(住友アルミニウム精錬(株)社製易焼結性アルミナAES-11)20gとし、共沈法ではなく、混練法によってランタンアルミネートを得た後は同様にして粒状触媒を得た。

実施例3

硝酸アルミニウム4.0gと硝酸ランタン6.09gとを蒸留水500mlに溶解し、激しく攪拌しながら28%アンモニア水を添加して沈殿を生成させた。それを加熱し、蒸発乾固した後これを大気中120°Cで24時間乾燥した。得られた粉末を大気中で1,000°C2時間焼成することによってランタンアルミネートを得た。これをポールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.8μmとした後、適当に水を加え攪拌して50%のスラリとした。このスラリに、テトラアンミン白金(I)硝酸塩2.59gを含有する水溶液100mlを添加し、約1時間攪拌した後、大気中で550°C2時間の焼成を施し、ランタンアルミネート上に白金を担持、固定した。この粉体をポールミルで24時間湿式粉碎して平均粒径0.5μm以下とした後、蒸留水500ml中に添加し、よく分散させた。これに平均粒径3μm、比表面積160m²/gのγアルミナ110gを添加して1時間攪拌した後、加熱、蒸発乾固し、大気中で120°C

24時間乾燥した。次いで、大気中で550℃2時間の焼成を行って、白金を担持したランタンアルミネートを上記タルミナ上に担持、固定した。これを適当に粉砕して10~20meshの粒状触媒を得た。

実施例4

実施例1において、テトラアンミン白金(I I)硝酸塩の水溶液100mlを硝酸パラジウム水溶液100ml(パラジウム含有量4.0g)に替え、触媒の焼成温度を550℃から700℃とした他は同様にして触媒となした(パラジウム担持量3wt%)。

実施例5

実施例3において、テトラアンミン白金(I I)硝酸塩2.59gを含有する水溶液100mlをパラジウムを4.0g含有する硝酸パラジウム水溶液に替え、またランタンアルミネート上に貴金属成分を担持、固定する際の焼成温度を700℃とした他は同様にして触媒を得た。

比較例1

硝酸ランタン53.6gを含む水溶液500ml中に、実施例1で用いたタルミナ100gを添加して、1時間よく攪拌した後、加熱して蒸発乾固した。次いでこの混合物を大気中で900℃2時間焼成し、比表面積110m²/gの触媒担体粉末を得た。これをボールミルで24時間湿式粉砕して平均粒径0.5μmとした後、適当に水分を追加して攪拌し50%のスラリとした。以下このスラリに、実施例1と同様に、テトラアンミン白金(I I)硝酸塩の水溶液を添加し、加熱混練、蒸発乾固、乾燥、焼成の過程を経て10~20meshの粒状の担持白金触媒(白金担持量1wt%)を得た。

比較例2

比較例1で得られた触媒担体粉を用いて、実施例4と同様の操作で、パラジウム担持量3wt%の粒状の触媒を得た。

試験例

実施例1~5、比較例1、2の触媒の耐熱性を評価する目的で、次ぎに示す条件で一酸化炭素の

燃焼反応試験を行った。触媒の耐熱性は、触媒製造直後の活性(初期活性)に対して、空气中で1,000℃30時間の熱処理を施した後の活性低下の程度で判定した。

触媒: 10~20mesh粒状触媒、2cc

反応管: 内径2.0mmバイレックスガラス管

ガス組成: CO 3,500ppm

O₂ 17%

(空気ベース)

ガス流量: 7.12l/min

空間速度: 105,000h⁻¹

また、燃焼反応試験開始前には、乾燥空气中で200℃2時間のエージングを施した。

得られた結果を第3図に示した。また、第4図は触媒の性能を比較するため、一酸化炭素燃焼率50%時の触媒層入口温度を初期と1,000℃30時間の熱処理後でプロットしたものである。本発明になる触媒は、比較例で得られた従来触媒に比べ燃焼率50%時の触媒層入口温度の低下が少なく、耐熱性が一段と優れていることがわかる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、触媒成分をランタンアルミネート上に選択的に担持することにより、例えば1,000℃以下の温度条件で長期間使用可能な高耐熱性触媒を提供することができる。また、本触媒では、高価な貴金属成分を有効に使用しているので経済的な効果も大きい。

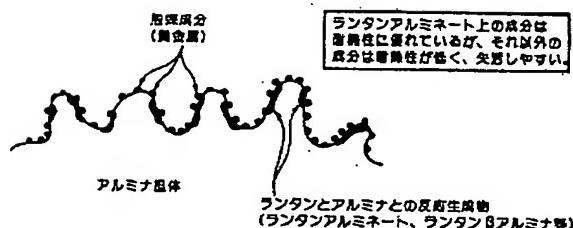
4. 図面の簡単な説明

第1図は、従来法で得られる触媒表面のモデル説明図、第2図は、本発明になる触媒の表面モデル説明図、第3図は、実施例および比較例の各触媒の初期活性および1,000℃30時間後の活性を示した図。第4図は、実施例及び比較例の各触媒の一酸化炭素燃焼率50%時の触媒層入口温度を初期と1,000℃30時間の熱処理後でプロットした図。

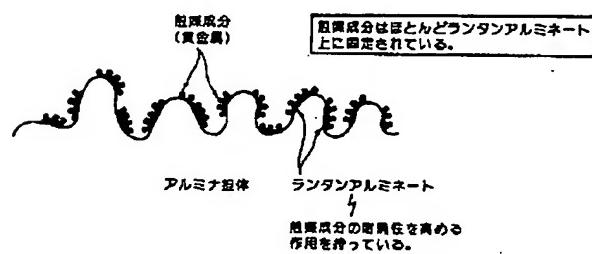
出願人 バブコック日立株式会社

代理人 弁理士 川北武長

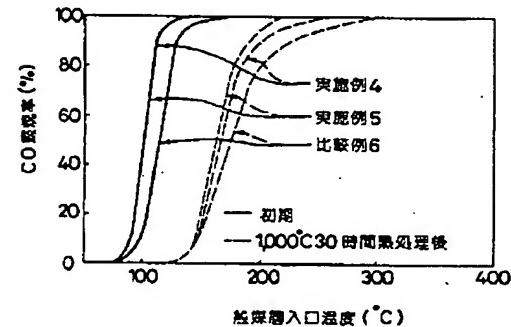
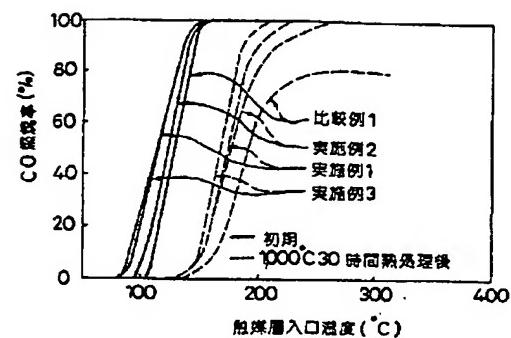
第1図



第2図



第3図



第4図

